

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 0 826 764 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 04.03.1998 Patentblatt 1998/10

(51) Int. Cl.⁶: **C11B 9/00**, A61K 7/46

(21) Anmeldenummer: 97114337.5

(22) Anmeldetag: 20.08.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

(30) Priorität: 03.09.1996 DE 19635655

(71) Anmelder: HAARMANN & REIMER GMBH D-37601 Holzminden (DE)

(72) Erfinder:

 Sonnenberg, Steffen, Dr. 37603 Holzminden (DE) Wörner, Peter 37603 Holzminden (DE)

Harder, Ulrich, Dr.
 37603 Holzminden (DE)

(74) Vertreter:

Petrovicki, Wolfgang, Dr. et al Bayer AG Konzernbereich RP Patente und Lizenzen 51368 Leverkusen (DE)

(54) Verwendung substituierter 2-Acetylbenzofurane als Riechstoffe

(57) Bestimmte 2-Carbonylbenzofurane und 2-Carbonyl-2,3-dihydrobenzofurane sind ausgezeichnete Riechstoffe.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft substituierte 2-Carbonylbenzofurane und substituierte 2-Carbonyl-2,3-dihydrobenzofurane als Riechstoffe.

Durch die im allgemeinen nicht ausreichende Verfügbarkeit natürlicher Riechstoffkomponenten, die sich ständig erweiternden und verändernden parfümistischen Ansprüche und den Verlust gängiger Riechstoffe wegen toxikologischer, ökologischer und ökonomischer Bedenken besteht weiterhin ein Bedarf an Verbindungen mit wertvollen Riechstoffeigenschaften.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der Formel

worin die gepunktete Linie eine vorhandene oder nicht vorhandene Bindung und

R¹ bis R⁴ voneinander unabhängig Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy

und

10

15

20

25

30

R⁵ und R⁶ voneinander unabhängig Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Alkenyl bedeuten

als Riechstoffe.

Zahlreiche 2-Carbonylbenzofurane sind u.a. für ihre Verwendung als Zwischenprodukte bei der Herstellung von pharmazeutischen Produkten (z.B. US 4 006 234; DE-OS 2 307 535; US 3 513 239, Zusammenfassung: M. Gill Tetrahedron 40 (1984), 621) erwähnt worden. Zwar wurde für 2-Formylbenzofuran und 2-Acetylbenzofuran die Verwendung als Geschmacksstoff in löslichem Kaffee beschrieben, doch wurde der Wert dieser Verbindungen als Riechstoffe mit zahlreichen geruchlichen Facetten und ihre Eigenschaften in Kompositionen nicht erkannt.

Die Verbindungen (I) sind entweder bekannt oder können analog bekannten Verfahren hergestellt werden. So lassen sich beispielsweise die 2-Carbonylbenzofurane (IV) nach folgendem Schema herstellen:

40

$$R^3$$
 R^4
 R^5
 R^6
 R^6

Durch die Umsetzung von Hydroxypropiophenon (II) mit Chloraceton (III) unter Verwendung von Kaliumhydroxid in Ethanol erhält man durch Stroemer-Schaefer-Kondensation 2-Acetyl-3-ethylbenzofuran (IVj, R^1 - R^4 = H, R^5 = C_2H_5 , R^6 = CH_3) in einer Ausbeute von etwa 80 % (BE-PS 553 621; (Chem. Abs <u>53</u>, 22016)).

Nach Chem. Ber. $\underline{115}$ (1982), 1247 ergibt sich mit Hydroxyacetophenon (II) und Kaliumcarbonat als Base entsprechend 2-Acetyl-3-methylbenzofuran (IVg, R¹ - R⁴ = H, R⁵ - R⁶ = CH₃) in einer Ausbeute von etwa 28 %.

Durch die zusätzliche Verwendung von Kronenethern als Phasentransferkatalysatoren entstehen in Ausbeuten von

etwa 53 % ähnliche 2-Carbonylbenzofurane (R.B. Gammill und S.A. Nash, J. Org. Chem. 51 (1985), 3116).

Eine weitere Methode zur Darstellung der 2-Carbonylbenzofurane (IV) ist die schonende Acylierung von 2-(Trimethylsilyl)benzofuranverbindungen ausgehend von den entsprechenden Benzofuranderivaten nach M. Gill in Tetrahedron 40 (1984), 621.

Die 2-Carbonyl-2,3-dihydrobenzofurane der Formel

5

10

15

20

25

30

35

45

55

lassen sich durch Reduktion aus den oben genannten 2-Carbonylbenzofuranen (IV), beispielsweise durch Hydrierung in Ethanol mittels Wasserstoff in Gegenwart eines Pd-Katalysators und anschließende Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat in Dichlormethan, herstellen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen (I) besitzen interessante Riechstoffeigenschaften:

Sie besitzen neben einer allgemein blumigen Note eine Vielzahl von geruchlichen Facetten. In folgenden werden einige der genichlichen Eigenschaften beschrieben:

Beim 2-Formylbenzofuran ist neben der tonka- und mandelartigen Note auch eine sehr zimtige und anthranilatige Note vorhanden, die in Kompositionen eine deutliche Strahlung erzeugt.

Beim 2-Acetylbenzofuran ist neben dem gewöhnlichen mandeligen und blumigen Geruch auch eine feine anthranilatige und cumarinige Note vorhanden, die in Kompositionen durch ihre Fülle und Weichheit eine hervorragende Harmonisierung bewirkt.

Weiterhin kann 2-Acetylbenzofuran als Nuanceur in Kombination mit verschiedenen Moschusriechstoffen eine Nitromoschusnote bewirken.

Die 2-Carbonyl-2,3-dihydrobenzofurane sind im allgemeinen betreffend ihre geruchlichen Eigenschaften den verwendeten 2-Carbonylbenzofuranen ähnlich. Dennoch haben die 2-Carbonyl-2,3-dihydrobenzofurane weitere Noten: So ist z.B. beim 2-Aceryl-2,3-dihydrobenzofuran zusätzlich ein grüner, melonenhafter und hellblumiger Geruch vorhanden.

Das 2-Acetyl-2,3-dihydro-3-methylbenzofuran hat einen Geruch nach Maiglöckchen und besitzt eine hohe Diffusion, die in Kompositionen einen großen Impact erzeugt.

Weiterhin wurde gefunden, daß die Verbindungen (I) eine sehr hohe Ergiebigkeit und Diffusion besitzen, die auch in kleinen Mengen einen deutlichen Effekt in einer Komposition erzeugen.

Die Verbindungen (I) zeichnen sich durch eine hohe Stabilität gegenüber den verschiedensten sauren, neutralen und akalischen Medien aus. So kann z.B. eine Lösung der Verbindungen (I) in Toluol in Salzsäure oder in Natronlauge auch bei höheren Temperaturen weitestgehend unbeschadet gerührt werden.

Wegen der vergleichsweise guten Stabilität der Verbindungen (I) können andere bekannte Riechstoffe mit gleichen Geruch, aber mit einer geringen Stabilität ersetzt werden.

So ist z.B. 2-Acetyl-3-methylbenzofuran, wegen des starken anthranilatigen Geruches, ein getuchlich und farblich stabiler Ersatz für den Riechstoff Anthranilsäuremethylester.

Die in den Beispielen in den Tabellen 1 und 2 dargestellten Übersichten zeigen einige der olfaktorischen Eigenschaften der erfindungsgemäß zu verwendenden 2-Carbonylbenzofurane und 2-Carbonyl-2,3-dihydrobenzofurane.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen (I) lassen sich gut mit anderen Riechstoffen in verschiedenen, unterschiedlichen Mengenverhältnissen zu neuartigen, interessanten Riechstoffkompositionen kombinieren, wobei die Menge 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die ganze Komposition, beträgt.

Außer in der Feinparfümerie können derartige Kompositionen zur Parfümierung von Kosmetika wie Cremes, Lotio-

nen, Aerosolen, Toilettenseifen, Haushaltsprodukten, wie Reinigungs- und Waschmitteln, Weichspülern, Desinfektionsmitteln und Textilbehandlungsmitteln dienen, wobei die Menge der Riechstoffkompositionen 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das ganze Produkt; beträgt.

Die Prozentangaben der nachfolgenden Beispielen beziehen sich jeweils auf das Gewicht.

Beispiele

5

10

20

25

30

Beispiel 1

Ein Gemisch von 250 g (1,66 Mol) 2-Hydroxy-4-methylacetophenon, 460 g (3,3 Mol) Kaliumcarbonat und 44 g (0,16 Mol) Kronenether 18-K-6 in 1 200 ml Toluol und 1 200 ml Wasser wurde unter kontinuierlicher Zugabe von 170 g (1,8 Mol) Chloraceton drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann ließ man auf Raumtemperatur abkühlen, trennte die Phasen und wusch die organische Phase zweimal mit je 200 ml Natronlauge und mit 200 ml Wasser. Anschließend wurde das Toluol unter vermindertem Druck abdestilliert und der erhaltene Rückstand in einem Dünnschichtverdampfer im Vakuum destilliert. Das Destillat wurde abschließend aus Ethanol umkristallisiert.

Man erhielt 131 g 2-Acetyl-3,5-dimethylbenzofuran (Kp. 92-96°C/ 0,2 mbar, Sp. 66,3-66,5°C)

Beispiel 2

2-Trimethylsilylbenzofuran aus Benzofuran: Zu einer Lösung von 100 g (0,85 Mol) Benzofuran in 1100 ml Tetrahydrofuran wurden 680 ml (1,1 Mol) n-Butyllithium (1,6 molar) bei -75°C zugetropft und zwei weitere Stunden nachgerührt. Dann gab man 138 g (1,3 Mol) vorgekühltes Trimethylchlorsilan in 200 ml Tetrahydrofuran hinzu, rührte zwei Stunden bei -75°C und ließ in weiteren 16 Stunden auf Raumtemperatur aufwärmen. Anschließend wurde mit 2000 ml Hexan verdünnt und nach einer Filtration das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.

Man erhielt 168 g 2-Trimethylsilylbenzofuran mit einer Reinheit von >95 %, welches direkt weiter umgesetzt wurde. Acylierung von 2-Trimethylsilylbenzofuran zu 2-Isobutyrylbenzofuran: Zu einer Lösung von 40 g (0,21 Mol) 2-Trimethylsilylbenzofuran und 25 g (0,23 Mol) Isobuttersäurechlorid in 250 ml Dichlormethan wurden bei -78°C 52,4 g (0,28 Mol) Titantetrachlorid zugegeben. Nach 15 Minuten unterbrach man die Reaktion durch die Zugabe von 800 ml Wasser und wärmte auf Raumtemperatur auf. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit 1000 ml Wasser verdünnt und dreimal mit je 300 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen, Filtration und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand destilliert. Zur weiteren Reinigung unterwarf man das Destillat einer Säulenchromatographie oder kristallisierte es aus Ethanol um.

Man erhielt 30 g 2-Isobutyrylbenzofuran (Kp. 89 bis 92°C/1 mbar).

35

40

45

50

Tabelle 1

						2-Carb	onylbenzofuran		
5	Verbindung IV	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Kp [°C/mbar]	Geruchsbeschreibung
			ï					Fp (°C)	
10	а	Н	н	Η	H	Н	Н	94-98/4	anthranilatig süß, Tonka Mandel, zimtig
	b	Н	Н	н	Н	Н	CH₃	98-103/2 72,4-73,1	anthranilatig Orangenblüte, Jasmin, Tonka, Ylang, süß
15	С	Н	Н	Н	Н	Н	C₂H₅	89-93/2,5 49,4-50,0	blumig, Jasmin, anthranila- tig, pilzig, Anis
	d	Н	Н	Н	Н	Н	C(CH ₃) ₃	96-98/1,3	süß Mandel, Honig, Anis, holzig, warm
20	е	OCH ₃	Н	Н	Н	Н	CH ₃	121-126/2 93,7-93,8	anthranilatig, Cumarin, süß, ledrig, Honig
	f	Н	Н	Н	Н	Н	CH=CH-CH ₃	113-121/1 57,5-58,4	Cumarin, Lacton, fruchtig, blumig
25	g	Н	Н	н	Н	CH ₃	CH ₃	82-86/0,2 37,2-38,3	anthranilatig, Blüte, süß Tonka, Jasmin
30	h	Н	Н	CH ₃	Н	CH ₃	CH₃	92-96/0,2 66,2-66,5	Orangenblüte, suß, Tonka, anthranilatig
	i	Н	Н	Н	Н	CH ₃	C₂H₅	93-96/0,2 87,8-87,9	süß, blumig, anthranilatig, Tonka
35	j	Н	Н	Н	Н	C ₂ H ₅	CH₃	88-90/1 35,5-35,7	Heliotrop, süß, Ylang, erogen, Moschus, Blüte
	k	Н	Н	Н	Н	н	C₃H ₇	111-116/1 63,3-63,8	blumig, fruchtig, Mandel, süß, Anis
40	I	Н	Н	Н	Н	Н	CH(CH ₃) ₂	89-92/1	fruchtig, Nuß, Cumarin, süß

Beispiel 3

10 g (0,06 Mol) 2-Acetyl-3-methylbenzofuran werden in 200 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von 5 % Pd/C (5 %ig) bei 20 bar und 50°C bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird das Ethanol im Vakuum entfernt.

Anschließend wird der Rückstand in 20 ml Dichlormethan gelöst und bei 25°C zu einer gerührten Suspension von 29,2 g (0,14 Mol) Pyridiniumchlorochromat in 100 ml Dichlormethan gegeben. Nach einer Stunde unterbricht man die Reaktion durch die Zugabe von 500 ml Ether und filtriert das Reaktionsgemisch ab. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt einer Säulenchromatographieunterworfen.

Man erhielt 4,1 g 2-Acetyl-2,3-dihydro-3-methylbenzofuran (Kp. 70 bis 74°C/0,23 mbar)

55

45

Tabelle 2

2-Carbonyl-2,3-dihydrobenzofurane								
Verbindung V	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Kp [°C/mbar]	Geruchsbeschreibung
а	Н	Н	Н	Н	Н	CH ₃	70-74/0,23	frisch, blumig, Melone, grün, Orangenblüte
b	Η	I	Н	Н	CH ₃	CH ₃	80-90/0,2	frisch, blumig, Maiglöckchen, anthranilatig

Die nachfolgenden Kompositionen, Anwendungsbeispiele 1 bis 4, eignen sich vorzugsweise zur Feinparfümierung von Kosmetika wie Cremes, Lotionen, Aerosolen und Toilettenseifen.

<u>Anwendunsbeispiele</u>

20

25

30

35

40

45

50

55

Der Verwendungszweck und die parfümistischen Wirkungen der Verbindungen werden nachfolgend an einigen Beispielen demonstriert.

	GewTeile
Linalylacetat	70
Citronenől	50
Citronenöl Formosa/Java	3
Lavandinöl 30/32 % Abrialis	70
Hydroxycitronellal	30
Geranium Identöl (Typ Afrik.)	50
Geraniol 70	30
Benzylacetat	15
α-Hexylzimtaldehyd	15
Ylang Ylangöl II	10
Benzylsalicylat	100
Isoamylsalicylat	100
Anethol	2
Anisalkohol	35
Anisaldehyd	25
Ethylvanillin (10 % in DEP)	5
Cumarin	30
Vetiveröl Bourbon	10
Patchoulyöl	25
Sandel H&R	40
Mousse C Abs. Verit. (50 % in TEC)	15
Tonalid	20
Galaxolid (50 % in DEP)	40
Dipropylenglykol	190
2-Propionyl-3-methylbenzofuran	20
Summe	1000

5	
10	

Anwendungsbeispiel 2					
Name	GewTeile				
Styrolylacetat	4				
Dihydromyrcenol	4				
Citronenöl	20				
γ-Undecalacton	2				
Linalool	10				
Phenylethylalkohol	8				
Citronellol	6				
Benzylacetat	15				
Hedion	20				
α-Hexylzimtaldehyd	100				
Jasminbase # 151	25				
Ylangbase # 10372MT	18				
Isoraldein 70	50				
Eugenol	4				
Isoeugenol	1				
Vanillin	10				
Cumarin	10				
Oryclon	30				
Patchoulyöl	3				
Sandel 80	50				
Galaxolid (50 % in DEP)	20				
Bergamott Identöl	100				
Diethylphthalat	465				
2-Acetylbenzofuran	25				
Summe	1000				

In dieser femininen Komposition bewirkt die Verwendung von 2-Acetylbenzofuran eine Steigerung des Volumens, der Diffusion und erhöht die Fixierung. Außerdem wird eine weiche orangenblütenhafte Frische erzeugt, die der Komposition eine wertvolle Note verleiht.

Name	GewTeile				
cis-3-Hexenol	5				
Phenylacetaldehyd (50 % in DPG)	90				
Hydroxycitronellal P	95				
Linalool	455				
Phenylethylacetat	10				
Phenylethylalkohol rein	295				
α-Hexylzimtaldehyd	5				
α-Amylzimtaldehyd	20	_			
β-lonon	5				
Ethylphenylacetat	5				
2-Acetyl-3-methylbenzofuran	15				
Summe	1000				

In diesem blumigen Akkord erhöht 2-Acetyl-3-methylbenzofuran mit einer orangenblütenhaften Note deutlich die Strahlung und die Diffusion. Weiterhin beträgt 2-Acetyl-3-methylbenzofuran zur Steigerung der Haftung bei und verleiht der Komposition im Nachgeruch einen konstanten blumigen Eindruck.

DPG = Dipropylenglycol

30

5

10

15

20

25

35

40

45

50

Name	GewTeile		
Phenylacetaldehyd (50 % in DPG)	20		
Lyral	270		
Hydroxycitronellal	150		
Phenylethylalkohol	60		
Citronellol	60		
α-Hexylzimtaldehyd	310		
Indol	120		
2-Acetyl-2,3-dihydrobenzofuran	10		
Summe	1000		

bild eine frische nerolihafte Note hinzu und verstärkt den natürlichen

Charakter dieser Maiglöckchen-Komposition.

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formel

10

worin die gepunktete Linie eine vorhandene oder nicht vorhandene Bindung und

R1 bis R4 voneinander unabhängig Wasserstoff, C1-C3-Alkyl oder C1-C3-Alkoxy und

voneinander unabhängig Wasserstoff, C1-C4-Alkyl oder C2-C4-Alkenyl bedeuten, R⁵ und R⁶

als Riechstoffe.

20

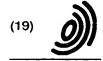
15

- Verwendung nach Anspruch 1, wobei die gepunktete Linie eine Bindung bedeutet und R¹ bis R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₂-Alkyl stehen.
- Verwendung nach Anspruch 1, wobei die gepunktete Linie keine Bindung bedeutet und R¹ bis R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₂-Alkyl stehen. 25
 - 4. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die gepunktete Linie eine Bindung bedeutet und R1 bis R4 für Wasserstoff und R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₂-Alkyl stehen.
- Verwendung nach Anspruch 1, wobei die gepunktete Linie keine Bindung bedeutet und R1 bis R4 für Wasserstoff 30 und R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₂-Alkyl stehen.
 - Verwendung nach Anspruch 1, wobei die gepunktete Linie eine Bindung bedeutet und R1 bis R4 für Wasserstoff und R⁵ und R⁶ für C₁-C₂-Alkyl stehen.
- 35 Verwendung nach Anspruch 1, wobei die gepunktete Linie eine Bindung bedeutet und R¹ bis R⁴ für Wasserstoff und R⁵ für C₁-C₂-Alkyl und R⁶ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen.

40

45

50



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 0 826 764 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3: 19.04.2000 Patentblatt 2000/16

(51) Int. Cl.⁷: **C11B 9/00**, A61K 7/46

- (43) Veröffentlichungstag A2: 04.03.1998 Patentblatt 1998/10
- (21) Anmeldenummer: 97114337.5
- (22) Anmeldetag: 20.08.1997
- (84) Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
 NL PT SE
- (30) Priorität: 03.09.1996 DE 19635655
- (71) Anmelder: HAARMANN & REIMER GMBH D-37601 Holzminden (DE)
- (72) Erfinder:
 - Sonnenberg, Steffen, Dr. 37603 Holzminden (DE)

- Wörner, Peter 37603 Holzminden (DE)
- Harder, Ulrich, Dr.
 37603 Holzminden (DE)
- (74) Vertreter:

Petrovicki, Wolfgang, Dr. et al Bayer AG Konzernbereich RP Patente und Lizenzen 51368 Leverkusen (DE)

- (54) Verwendung substituierter 2-Acetylbenzofurane als Riechstoffe
- (57) Bestimmte 2-Carbonylbenzofurane und 2-Carbonyl-2,3-dihydrobenzofurane sind ausgezeichnete Riechstoffe.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 97 11 4337

	EINSCHLÄGIGE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgebliche	ents mit Angabe, soweit erforderlich, n Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.6)
Y	US 3 917 871 A (STOU 4. November 1975 (19 * Zusammenfassung *	LL MAX ET AL) 975-11-04)	1-7	C11B9/00 A61K7/46
A	EP 0 041 122 A (HAAN 9. Dezember 1981 (19 * das ganze Dokumen	RMANN & REIMER GMBH) 981-12-09) t *	1-7	
Υ	WO 95 30667 A (FIRM CHRISTIAN (CH); BLA 16. November 1995 (* Zusammenfassung *	NC PIERRE ALAIN (CH)) 1995-11-16)	1-7	
Υ	FR 2 634 203 A (INSTECHNA) 19. Januar * Zusammenfassung * * Seite 3, Zeile 1	1990 (1990-01-19)	1-7	
Α	GB 1 063 158 A (MER * Seite 1, Zeile 12 * Seite 2, Zeile 17	- Zeile 26 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
				C11B A61K
		•		
_		uda fiir alla Datontena viinka arratilla		
Derv		rde für alle Patentansprüche erstellt Abschlußdetum der Recherche		Prüfer
	Recherchenort	25. Februar 200	n n =	uksch, H
	DEN HAAG			
X:vo Y:vo an A:te	KATEGORIE DER GENANNTEN DOM in besonderer Bedeutung allein betract in besonderer Bedeutung in Verbindun deren Veröffentlichung derselben Kate chnologischer Hintergrund chtschriftliche Offenbarung wischenliteratur	tet nach dem Anu g mit einer D : in der Anmek gorie L : aus anderen 0	tdokument, das je meldedatum veröf dung angeführtes l Gründen angeführ	

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 97 11 4337

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25-02-2000

3917871	A	04-11-1975	US US US US US	4002793 A 3922366 A 3943260 A 3949100 A 3947603 A	11-01-1977 25-11-1975 09-03-1976 06-04-1976 30-03-1976
			US US US US	3943260 A 3949100 A 3947603 A	09-03-1976 06-04-1976
			US US US	3949100 A 3947603 A	09-03-1976 06-04-1976
			US US	3947603 A	
			US	3947603 A	30-03-1076
				0070044	20-02-12/0
			110	3978241 A	31-08-1976
			US	3950566 A	13-04-1976
			US	4018910 A	19-04-1977
			US	4000328 A	28-12-1976
			US	3940502 A	24-02-1976
			US	3917872 A	04-11-1975
			US	3900581 A	19-08-1975
			บร	4005227 A	25-01-1977
			US	3961095 A	01-06-1976
			US	3900582 A	19-08-1975
			US	4038435 A	26-07-1977
			US	3968264 A	06-07-1976
				3924015 A	02-12-1975
					06-01-1976
					06-01-1976
			US	3931166 A	06-01-1976
			US	3993792 A	23-11-1976
0041122	Α	09-12-1981	DE	3017068 A	05-11-1981
			AU	534627 B	09-02-1984
			AU	6898381 A	12-11-1981
			JP	56169621 A	26-12-1981
			US	4407740 A	04-10-1983
9530667	Α	16-11-1995	EP	0707575 A	24-04-1996
			US	5679634 A	21-10-1997
2634203	Α	19-01-1990	KEIN	NE	
1063158	Α		BE	678 5 35 A	28-09-1966
			CH	467077 A	
			DE	1492403 A	04-12-1969
				1482903 A	30-08-1967
			NL	6602929 A	03-10-1966
			US	3448190 A	03-06-1969
	9530667 2634203 1063158	9530667 A 2634203 A	9530667 A 16-11-1995 2634203 A 19-01-1990	US U	US 3900582 A US 4038435 A US 3968264 A US 3924015 A US 3931245 A US 3931246 A US 3931166 A US 3993792 A 0041122 A 09-12-1981 DE 3017068 A AU 534627 B AU 6898381 A JP 56169621 A US 4407740 A 9530667 A 16-11-1995 EP 0707575 A US 5679634 A 2634203 A 19-01-1990 KEINE 1063158 A BE 678535 A CH 467077 A DE 1492403 A FR 1482903 A NL 6602929 A

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82